

Title	Degradation and Isomerization of Monosaccharides and Their Derivatives in Subcritical Water( Abstract_要旨 )
Author(s)	Kambara, Chisako
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-01-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/217996">http://hdl.handle.net/2433/217996</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

( 続紙 1 )

京都大学	博士（農学）	氏名	神原 知佐子
論文題目	Degradation and Isomerization of Monosaccharides and Their Derivatives in Subcritical Water (亜臨界水中での単糖およびその誘導体の分解と異性化)		
(論文内容の要旨)			
<p>常圧の沸点である100℃から臨界点（374℃, 22.1 MPa）までの温度範囲で、加圧することにより液体状態を保った亜臨界水は、温度の上昇に伴い、イオン積が増加し、比誘電率が低下するという特徴をもつ。これら2つの特徴のうち、前者の特徴より亜臨界水は酸または塩基触媒として作用し、また後者の特徴から疎水性物質を溶解し、各種の生物資源から有用物質を抽出することができる。そのため、亜臨界水を食品加工や廃棄物処理に利用するための多くの研究が行われている。食品加工や未利用の農林畜水産資源の有効利用などに亜臨界水を応用するためには、その過程で生起する諸現象に関する基礎的な知見が必要である。そこで本論文は、亜臨界水中でのペントースおよびウロン酸の分解、ヘキソースの分解とそれらの異性化、リノール酸から共役リノール酸への異性化、亜臨界含水エタノール中での<i>N</i>-アセチル-<i>D</i>-グルコサミンの分解、グルクロン酸とグルクロノラク톤の分解と相互変換について速度論的に検討した結果をまとめたものであり、5章よりなっている。</p> <p>第1章では、流通式管型反応器を用い、200～240℃でのペントース（アラビノース、キシロース、リキソース、リボース）の分解過程におけるそれぞれの基質濃度の経時変化を測定した。いずれのペントースも滞留時間が長くなるにしたがって減少したが、糖の種類によって分解速度が大きく異なった。ペントースの分解に伴い、フルフラールが生成し、滞留時間が長いほどその生成量が増加した。いずれのペントースにおいても反応の進行とともにpHが低下した。また、ウロン酸（ガラクトツロン酸、グルクロン酸）の140～160℃における分解過程を測定した。ウロン酸はペントースに比べて低温でも速く分解した。2種類のウロン酸からはフルフラールはほとんど生成しなかった。反応液のpHはいずれの滞留時間においてもほとんど変化しなかった。ペントースおよびウロン酸の分解過程はいずれもWeibull式で表現でき、速度定数と形状係数を算出した。種々の温度で得られた速度定数をArrhenius式により解析し、活性化エネルギーと頻度因子を決定した。ウロン酸はペントースに比べ高い活性化エネルギーを与えた。さらに、ウロン酸はペントースおよびヘキソースとは異なるメカニズムで分解されることを示した。</p> <p>第2章では、流通式管型反応器を用い、180～240℃において、グルコース、フルクトースまたはマンノースを処理したときのそれぞれの基質の濃度と、異性化により生成した糖の濃度の経時変化を測定した。グルコース、マンノース、フルクトースのそれぞれの間で異性化が認められた。マンノースからフルクトースへの異性化がもっとも起こ</p>			

りやすく、マンノースからフルクトースへの最大の変換率は約8%であった。次に、グルコースからフルクトースへの異性化が起こりやすかった。グルコースからマンノースへの異性化は認められず、その他の単糖の間の異性化もわずかであった。これら3つのヘキソースの分解および異性化の各過程が1次反応速度式で表現できると仮定し、各過程の速度定数を算出した。速度定数の温度依存性から活性化エネルギーと頻度因子を決定し、ヘキソースの分解と異性化に対して熱力学的補償効果が成立することを示した。

第3章では、回分式反応器を用い、180～240℃の亜臨界水中でリノール酸を処理すると共役リノール酸 (*cis,trans*- $\Delta^{9,11}$ -および*trans,cis*- $\Delta^{10,12}$ -オクタデカジエン酸 (それぞれc9t11-およびt10c12-CLAと略記)) が生じ、その収率は反応時間が長く、かつ高温ほど高いことを見出した。リノール酸/水の体積比が1/20で一定のとき、240℃で120時間後に共役リノール酸の収率がもっとも高く、0.6%であった。亜臨界水中ではt10c12-CLAよりc9t11-CLAが多く生成し、その量比は条件に依らず一定であった。他の温度でも同様の傾向が認められた。

第4章では、流通式管型反応器を用い、亜臨界状態に保持した190℃の水または20～80% (w/w) エタノール中での0.5% (w/w) *N*-アセチル-D-グルコサミン (GlcNAc) の分解過程における基質濃度の経時変化を測定した。エタノール濃度が高いほどGlcNAcの分解は抑制された。GlcNAcの分解過程は1次反応速度式で近似でき、速度定数を算出した。エタノール濃度が高いほど速度定数は小さかった。GlcNAcの消失過程では反応液のpHが低下し、その後一定の値に漸近した。反応液の紫外吸収スペクトルはフルフラールなどの生成を示唆したが、エタノール含有率が高いほどフルフラールに起因する吸光度は小さくなり、80% (w/w) エタノールで処理したときには、その吸収が認められなかった。また、エタノールの濃度が高いほど、フルフラールの生成や反応液の着色が抑制されることを示した。

最終の第5章では、流通式管型反応器を用い、亜臨界状態に保持した180℃の水または20～80% (w/w) エタノール中での0.5% (w/w) グルクロン酸 (GlcA) とグルクロノラクトン (GlcL) の分解過程における各基質の濃度と、変換により生成したGlcL またはGlcAの濃度の経時変化を測定した。亜臨界含水エタノール中でGlcAとGlcLはそれぞれ相互に変換したが、GlcLの消失はGlcAの消失に比べてゆっくりと進行し、GlcAの生成はGlcLのそれに比べてわずかであった。GlcAとGlcLの分解と生成の各過程が1次反応速度式に従うと仮定し、速度定数を算出した。エタノール濃度が高いほどいずれの過程に対する速度定数も小さくなることを示した。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し  
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

常圧の沸点である100℃から臨界点(374℃, 22.1 MPa)までの温度範囲で加圧することにより液体状態を保った亜臨界水は、イオン積が大きく、常温では進行しにくい反応が進行する。本論文では、亜臨界水条件下での処理により未利用生物資源の有効利用を図る過程で生起する現象に対する理解を深化するため、亜臨界水中での単糖およびウロン酸の分解と異性化、脂肪酸の異性化および亜臨界含水エタノール中での*N*-アセチル-*D*-グルコサミンおよびグルクロン酸の分解などについて速度論的に検討した。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1. 亜臨界水中でグルコース、マンノースなどの単糖は分解反応に加えて、異性化反応も並列的に進行することを示し、それぞれの過程に対する速度定数を算出した。
2. 単糖の分解と異性化の速度定数の温度依存性から活性化エネルギーと頻度因子を算出し、これらの過程に対して熱力学的補償効果が成立することを示した。一方、同様の解析からウロン酸の分解過程は単糖のそれとは異なることを示した。
3. 亜臨界水中でリノール酸はわずかながら共役リノール酸(CLA)に異性化し、*t10c12*-CLAおよび*c9t11*-CLAの量比は条件によらず一定であることを示した。
4. 亜臨界含水エタノール中での*N*-アセチル-*D*-グルコサミンの分解反応は、エタノール濃度が高いほど抑制されることを示した。
5. 亜臨界含水エタノール中でのグルクロン酸の分解とグルクロノラクトンへの可逆的な変換は、エタノール濃度が高いほどそれらの進行が抑制されることを示した。

以上のように本論文は、亜臨界流体を食品加工や未利用生物資源の有効利用に応用する過程で生起する現象の例として、単糖およびその誘導体、脂肪酸の分解および異性化反応について速度論的に解析し、新たな知見を得たものであり、食品加工学、亜臨界流体工学および農産製造学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成28年12月15日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降(学位授与日から3ヶ月以内)

学識確認のための試問の結果

氏 名 神 原 知 佐 子

(試問の科目・方法・判定)

	(科 目)	(方 法)	(判 定)	(備 考)
<u>専攻学術</u>	酵素化学	口 頭	合 格	
	食環境学	口 頭	合 格	
	生命有機化学	口 頭	合 格	
	食品分子機能学	口 頭	合 格	
	食品生理機能学	口 頭	合 格	
	生物機能変換学	口 頭	合 格	
	農産製造学	口 頭	合 格	

外 国 語 英 語 免 除

(試問の結果の要旨)

上記のとおり、専攻学術（食品生物学）及び外国語の学力に関する試問の結果、本学大学院博士課程を修了した者と同等以上の学力を有することを確認した。

平成 2 8 年 1 2 月 1 5 日

試問担当者氏名	保 川 清	谷 史人	入江一浩	河田照雄
	金本龍平	橋本 渉	安達修二	